

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-318022

⑬ Int. Cl.

C 08 F 220/06
2/10

識別記号

MLR
MBC

庁内整理番号

8620-4J
7107-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)12月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高吸水性ポリマーの製造法

⑯ 特 願 昭63-149151

⑰ 出 願 昭63(1988)6月16日

⑱ 発 明 者 伊 藤 喜 一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内
 ⑱ 発 明 者 芝 野 毅 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内
 ⑱ 発 明 者 矢 田 修 平 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内
 ⑱ 発 明 者 角 井 伸 次 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内
 ⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造法

2. 特許請求の範囲

カルボキシル基の20%以上～50%未満がナトリウム塩に中和されてなる部分中和アクリル酸ナトリウムを45～80重量%含んだ水溶液を調製し、次いで該水溶液中の部分中和アクリル酸ナトリウムを架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤により水溶液重合することと特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

産業上の利用分野

本発明は、吸水能に優れた吸水性ポリマーを極めて容易に、かつ安価に製造する方法を提供するものである。

本発明の製造法によって得られるポリマーは、多量の水を吸収して膨潤するが、水に不溶性であり、かつ膨潤したゲルの強度が大きいものであるから、各種の吸収材料や吸水して膨潤した状態で使用する各種の材料の製造に有利に使用することができる。

従来の技術

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として、あるいは生理用ナプキン、紙おしめ、各種の衛生材料及び各種の農業用材料に使用されてきた。しかし、これらの材料は、その吸水量が自重の10～50倍程度にすぎないので、多量の水を吸収又は保持させるためには、多量の材料が必要であり、著しく嵩高になるばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を分離する等の欠点があった。

この種の吸水材料の上記欠点を改良するものとして、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。例えば、澱粉グラフト重合体(特公昭53-46199号公報等)、セルロース変性

材(特開昭50-80376号公報)、水溶性高分子の架橋物(特公昭43-23462号公報等)、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー(特公昭54-30710号公報等)、架橋型ポリアクリル酸アルカリ金属塩(特開昭58-71909号公報、特公昭60-17328号公報等)が提案された。

しかしながら、これらの高吸水性高分子材料のあるものは、吸水量において未だ不充分であり、吸水時のゲル強度も小さく、また乾燥により得られたポリマーが極めてかたく、容易に粉砕することが困難で、大きな機械的粉砕力を必要とする等、実用上又は工業的規模での製造上多くの問題点を有している。また、上記のあるものは、炭化水素系の溶媒を多量に使う為、安全性にも問題が多い。炭化水素溶媒を使用しない方法としては、特開昭55-58208号公報及び特開昭58-160302号公報に示される様なアクリル酸アルカリ又はアンモニウム塩の水溶液を架橋剤を使用することなく重合させる方法がある。しかしな

がら、該方法では、架橋剤を使用せず、アクリル酸塩の自己架橋に基づく架橋化の為に、高吸水能なものは得られにくく、そしてプロセス操作上安定した品質のポリマーを得ることは極めて困難である。また、特開昭55-84304号公報、特開昭55-108407号公報、特開昭55-133413号公報、特開昭56-84632号公報及び特開昭56-91837号公報には、多価アルコール及び(又は)水溶性及び(又は)水分散性界面活性剤存在下にカルボキシル基の50モル%以上をアルカリ金属塩で中和したアクリル酸塩系の高吸水性ポリマーの製造法が示されている。しかしながら、該方法では、カルボキシル基の中和度が50%以上(通常は75%程度)と高い為、例えばアルカリ金属塩としてナトリウム塩を用いた場合には、水溶液中のモノマー濃度を高々45重量%程度しか上げることは出来ず、従って重合後のポリマーに含まれる多量の水分を多量のエネルギーをかけて乾燥する必要がある、また本発明の様な重合条件では重合時間も3~8時間

と長いので、プロセス的にも魅力ある方法とは言えない。

一方、これに対し、特開昭58-71907号公報には、アクリル酸カリウム塩を使用することにより、モノマー濃度を55~80重量%と高くし、重合時の反応熱を利用して水分を気化させる方法が示されているが、この方法で得られるポリマーは、吸水能が高々50~60倍と不十分なのであって、さらに、アルカリ金属塩としてカリウム塩を使用する為にコスト高となりがちであった。

[発明の概要]

本発明が解決しようとする問題点

本発明は、前記の問題点を改良して吸水能の優れた高吸水性ポリマーを、極めて容易にかつ安価に製造する方法を提供しようとするものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、前記の問題点を解決するために種々研究を重ねた結果、ある特定の部分中和アクリル酸ナトリウムを特定濃度の水溶液とし、架橋

剤存在下、前記部分中和アクリル酸ナトリウムを水溶液重合することによって、特に吸水能に優れた高吸水性ポリマーが容易に得られることを見出して、本発明に到達したのである。

すなわち、本発明による高吸水性ポリマーの製造法は、カルボキシル基の20%以上~50%未満がナトリウム塩に中和されてなる部分中和アクリル酸ナトリウムを45~80重量%含んだ水溶液を調製し、次いで該部分中和アクリル酸ナトリウムを架橋剤の存在下、水溶性ラジカル重合開始剤により水溶液重合すること、を特徴とするものである。

効果

本発明の高吸水性ポリマーの製造法は、第一に特定のアクリル酸部分中和物、すなわちカルボキシル基の20%~50%未満がナトリウム塩に中和されているアクリル酸部分中和物を使用し、かつ、水溶液中における該部分中和アクリル酸ナトリウムの濃度が45~80重量%と極めて高い濃度下で重合を行なうことにより、吸水能が極めて

〔発明の具体的説明〕

部分中和アクリル酸ナトリウム

本発明に使用されるアクリル酸は、そのカルボキシル基の20%以上～50%未満、好ましくは35%以上～45%未満、がナトリウム塩に中和されてなるものである。20%未満での中和では部分中和アクリル酸ナトリウムの水溶解性は著しく大きくなるものの、吸水性能が小さくなり、また50%以上の中和では、水への溶解性が著しく小さく(45%以下)さらに吸水能に著しい向上効果が認められないので好ましくない。

上記の部分中和アクリル酸ナトリウムの水溶液中での濃度は、中和度によって変化するが、通常は45～80重量%、好ましくは55～70重量%が採用される。80重量%以上の濃度では部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液の粘度を著しく高くするか、あるいは中和度を小さく、例えば20%以下とする必要がある為に好ましくない。一方、45重量%以下の濃度では吸水能向上効果は認められず、かつ、水分濃度が高くなることか

高い吸収性ポリマーが得られ、また、重合熱を利用してポリマー中の水分の大部分を気化させる事が出来るので、後処理での乾燥が極めて容易になり、場合によっては乾燥処理が不要になること、第二に、本発明では、ヘキサシクロヘキサン等の可燃性の大きな炭化水素系溶媒を全く使用しないことから安全性が高く、プロセス操作性においても極めて優れている等の利点を有するものである。

本発明の製造法のように、アクリル酸ナトリウムの部分中和度が20%～50%未満と従来では用いられない低中和域で吸収性の大きなポリマーが得られることは全く予期されなかったことであり、ここに本発明の最大の特徴を有するところである。従って、その特質を生かし、生理用ナプキン、紙おしめ等の衛生材料の製造のみならず、土壌改良剤、保水剤をはじめとする園芸用又は農業用の各種材料の製造にも有利に使用することができる。

ら後の乾燥処理に負荷がかかって得策ではない。

上記のようなナトリウム塩のアクリル酸の中和には、ナトリウムの水酸化物や重炭酸塩等が使用可能であるが、特に好ましいものとしては水酸化ナトリウムが挙げられる。

架橋剤

本発明の製造法で用いられる架橋剤は、分子内に二重結合を2個以上有し、前記部分中和アクリル酸ナトリウムと共重合性を示すもの、あるいは該部分中和アクリル酸ナトリウム中の官能基、例えばカルボキシル基と重合中あるいは重合後の乾燥時に反応しうるような官能基を2個以上有するもので、これらはある程度水溶性を示すものであれば何れのものも使用できる。

前者の架橋剤の一例を挙げればエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン

トリ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート等が挙げられる。

また、後者の架橋剤の一例を挙げれば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジ又はポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

更に、前者と後者の両機能を備えたものとして例えばN-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタアクリレート等のような化合物も本発明方法では使用できる。

この中で、本発明で特に好ましいものとして挙げれば、分子中に二重結合を2個以上有し、前記部分中和アクリル酸ナトリウムと共重合性を示すものが良い。具体的には、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-メチレンビスメタアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレー

ト、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどが好適な例として挙げられる。

このような架橋剤はそれ自身単独で或いは2種以上の混合物としても使用できる。

これら架橋剤の使用量は部分中和アクリル酸ナトリウムに対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~2重量%である。0.001重量%以下では吸水能は極めて大きくなるものの吸水時の高吸水性ポリマーのゲル強度が極めて弱いものとなり、また10重量%以上では吸水ゲル強度は特段に向上されるが、吸水能がかなり小さいものとなってしまい、実用上問題となる。

水溶性ラジカル重合開始剤

本発明で使用される水溶性ラジカル重合開始剤は、高分子化学の分野において周知のものである。具体的には、無機または有機過酸化物たとえば過硫酸塩(アンモニウム塩、アルカリ金属塩(特に

カリウム塩)その他)、過酸化水素、ジ第三ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、その他、がある。これらの過酸化物の他に所定の水溶液が得られるならば、アゾ化合物その他のラジカル重合開始剤、例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等も使用可能である。

重合はこれらのラジカル重合開始剤の分解によって開始されるわけであるが、本発明ではラジカル重合開始剤の分解は、慣用の手段である加熱の外に、化学物質によって重合開始剤の分解を促進するなどの周知の方法で行なうこともできる。重合開始剤が過酸化物であるとき、その分解促進物質は、還元性化合物(本発明では水溶性のもの)たとえば過硫酸塩に対しては酸性亜硫酸塩、アスコルビン酸、アミン等であって、過酸化物と還元性化合物との組合せからなる重合開始剤は「レドックス開始剤」として高分子化学の分野で周知の

ものである。従って本発明で「重合開始剤」という用語は、このような分解促進物質との組合せ、特にレドックス開始剤を包含するものである。

上記の様な水溶性ラジカル重合開始剤の使用量は、部分中和アクリル酸ナトリウムに対して一般的には0.001~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、である。

重 合

前述した様に本発明では、カルボキシル基の20%以上~50%未満、好ましくは35%以上~45%以下がナトリウム塩となった部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液を、水溶液中の部分中和アクリル酸ナトリウム濃度が45~80重量%、好ましくは55~70重量%とし、架橋剤存在下に、水溶性ラジカル重合開始剤により部分中和アクリル酸ナトリウムを重合させて高吸水性ポリマーを製造する。部分中和アクリル酸ナトリウム、架橋剤、水溶性ラジカル重合開始剤の添加順序ないし重合方法は、本発明の目的に反しない限り任意であり、例えば(イ)架橋剤を溶解した部分中

和アクリル酸ナトリウム水溶液中に予めラジカル重合開始剤を溶解し、しかる後に加熱を行って重合を行う方法、(ロ)架橋剤を溶解した部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液を予め加熱しておき、これにラジカル重合開始剤を添加して、外部から加熱を行うことなく重合させる方法、(ハ)ラジカル重合開始剤としてレドックス開始剤を使用する場合、過酸化物あるいは還元剤のどちらか一方を架橋剤を溶解した部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液中に溶解させたのち、それに他方を添加して重合させる方法等が例示される。これらの重合において、重合雰囲気としては窒素、アルゴン等のような不活性ガス雰囲気、あるいは空気中いずれも行うことができる。

重合は、通常のバッチ式槽型反応器は勿論、移動するベルトコンベア上で連続的に重合を行なうベルトコンベア式反応装置により、行なうことができるが、本発明では用いる部分中和アクリル酸ナトリウムの水溶液中での濃度が極めて高い為に、好ましくは後者のベルトコンベア式装置を用い、

重合熱により重合と共に水分を気化させる方法が好ましい重合法として例示することができる。

[実験例]

実施例 1

100ccコニカルフラスコに48.5%水酸化ナトリウム水溶液15.46g採り、これに水7.04g加えた。別に200ccコニカルフラスコにアクリル酸30g採り、氷冷下、100ccの内容物を徐々に滴下し、中和させた。中和度は45%、水溶液中の部分中和アクリル酸ナトリウムの濃度は65重量%となった。これに架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.0085gを加え溶解させて、内温を70℃とした。

別に重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を0.1g採り、これを水2gに溶解させ、前記内容物に加え、直ちに混合液をエンドレスの移動ベルト上に厚さ約5mmの層状に流下延展させた。

重合は、約10秒後始まり、水分を気化しつつ、

溶解させた。これに更に31%過酸化水素を1.60g採り溶解させ、モノマー液の温度を40℃に保った。別に水2gにL-アスコルビン酸0.2gを溶解させ、これを前記モノマー液に添加混合し、直ちに混合液をエンドレスの移動ベルト上に厚さ約5mmの層状に流下延展させた。

重合は、約5秒後始まり、水分を急速に気化しつつ、発泡しながら、約10秒後には終了した。

得られた重合物は、ほぼ乾燥状態であったがさらに80℃、減圧下乾燥し、粉碎してさらさらとした粉末状ポリマーを得た。

実施例 4

実施例3において架橋剤をN, N'-メチレンビスアクリルアミドからポリエチレングリコール(分子量600)ジアクリレート0.25gした以外は、同操作、同処方にて重合を行った。

重合は、約3秒後に始まり、水分を急速に気化しつつ、発泡しながら、約10秒後には終了した。

得られた重合物を80℃、減圧下乾燥し、粉碎してさらさらとした粉末状ポリマーを得た。

発泡しながら、約20秒後には終了した。得られた重合物は、ほぼ乾燥状態にあり、これをさらに80℃、減圧下乾燥し、粉碎してさらさらした粉体状ポリマーを得た。

実施例 2

実施例1において重合開始剤を過硫酸カリウムとし、これを0.05g採り、水2gに溶解させて用いた以外は、同処方同操作にてエンドレスベルト上にて重合させた。

重合は、約1分後に始まり、水分を気化しつつ、発泡しながら約3分後には終了した。得られた重合物は、ほぼ乾燥状態となっており水分の気化により多孔質状となっていたが、これをさらに80℃、減圧下に乾燥し、粉碎したところ、さらさらとした粉末状ポリマーを得た。

実施例 3

実施例1と同操作、同処方にて得られた中和度45%、部分中和アクリル酸ナトリウム65重量%水溶液52.5gに架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0085g採り

比較例 1

100ccコニカルフラスコに48.5%水酸化ナトリウム水溶液を25.67g採り、これに水26.26g加えた。別に200ccコニカルフラスコにアクリル酸30g採り、氷冷下、100ccの内容物を徐々に滴下し、中和させた。中和度は75%、水溶液中の部分中和アクリル酸ナトリウムの濃度は45重量%となった。これに架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.0085g加え、溶解して、内温を70℃とした。

別に重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を0.1g採り、これを水2gに溶解させ、前記内容物に加え、直ちに混合液をエンドレスの移動ベルト上に厚さ約5mmの層状に流下延展させた。

重合は、約30秒後始まり、水分を徐々に気化しつつ、発泡しながら、約3分後に終了した。得られた重合物はべたつきの多いゴム状ゲルであり、これを80℃、減圧下乾燥し、粉碎し粉体状ポリ

マーとした。

比較例 2

比較例 1 と同処方、同操作により中和度 75%、水溶液中の部分中和アクリル酸ナトリウム濃度 45 重量%の水溶液 81.93 g 得た。これに架橋剤として、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.0085 g を加え溶解させた。これに更に 31% 過酸化水素を 1.60 g 加え、溶解させ、モノマーの温度を 40℃ に保った。

別に水 2 g に L-アスコルビン酸 0.2 g を溶解させ、これを前記モノマー液に添加混合し、直ちに混合液をエンドレスベルト上に厚さ約 5 mm の層状に流下延展させた。

重合は、約 10 秒後に始まり、水分を徐々に気化しつつ、約 1 分後に終了した。

得られた重合物は、べたつきの多いゴム状ゲルであり、これを 80℃ で減圧下乾燥し、粉碎して粉末状ポリマーを得た。

以上の実施例及び比較例で得られたポリマーについて、下記試験方法に基づき食塩水吸水能を測

定した。結果は、第 1 表に示すとおりであった。

食塩水吸水能

1 L のビーカーにポリマー約 2 g 及び濃度 0.9 重量%の食塩水約 500 g をそれぞれ秤量して入れ、混合してから約 5 時間放置して、食塩水によって充分膨潤させた。

次いで、100 メッシュフルイで充分水切りをしたのち膨潤ゲルの量を測定し、下記式に従って食塩水吸水能を算出した。

$$\text{食塩水吸水能} = \frac{\text{膨潤ゲル重量 (g)}}{\text{仕込ポリマー量 (g)}} \quad \left(\frac{\text{g}}{\text{g 樹脂}} \right)$$

第 1 表

実施例／比較例	食塩水吸水能 (g/g 樹脂)
実施例 1	69.5
" 2	65.5
" 3	72.1
" 4	69.8
比較例 1	48.2
" 2	45.2